Über

stickstoffhaltige organische Arsenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

V. Bruder

aus

Ragnit (Ostpreussen).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinem lieben Vater

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die erste Untersuchung stickstoffhaltiger Arsenverbindungen wurde von Liebig und Wöhler[1] ausgeführt; dieselbe behandelt das Reaktionsprodukt von Arsenchlorür auf Ammoniak, doch wurde für das erhaltene Produkt keine Formel aufgestellt.

Rose[2], Besson[3], Persoze[4] und Pasteur[5] untersuchten die gleiche Reaktion, erhielten aber die verschiedensten Resultate, was sich aus den von ihnen angegebenen Formeln ergiebt:

Rose erhielt die Verbindung $7\,NH_3, 2\,AsCl_3$.
Besson „ „ „ $4\,NH_3, AsCl_3$.
Persoze „ „ „ $3\,NH_3, AsCl_3$.
Pasteur erhielt ein Gemenge von

$$As\begin{matrix}=NH\\ \diagdown Cl\end{matrix}, 4\,NH_3, HCl.$$

[1]) Ann. 11, 149.
[2]) Ann. 40, 242.
[3]) Compt. rendu 110, 1258—61.
[4]) Ann. de chim. et phys. 1830.
[5]) Journ. de chim. et pharm. 13, 395.

H. Schiff[1] untersuchte das Einwirkungsprodukt von Arsenchlorür auf Anilin, welchem er die Formel $As(NH.C_6H_5,HCl)_3$ giebt, während Leeds[2] etwas später für das so erhaltene Produkt die Formel $AsCl_3 + 3C_6H_5.NH_2$ aufstellte.

W. Landau[3], welcher das Reaktionsprodukt von Arsenbromür auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine untersuchte, stellt für die erhaltenen Produkte folgende Formeln auf:

Einwirkung von Arsenbromür
auf Ammoniak $= 2AsBr_3 + 7NH_3$.

(Dieses entspricht vollkommen der von Rose aufgestellten Formel für die Chlorverbindung).

Ferner Einwirkung
auf Äthylamin $= AsBr_3 + 4(C_2H_5.NH_2) + H_2O$,
auf Dipropylamin $= AsBr_3 + 4[(C_3H_7)_2NH_2] + H_2O$,
auf Trimethylamin $= AsBr_3 + 3[(CH_3)_3N]$,
auf Triäthylamin $= AsBr_3 + 3[(C_2H_5)_3N]$.

Ganz ähnliche Formeln stellte Landau auch für das Einwirkungsprodukt von Arsenbromür und Arsenchlorür auf Anilin auf, nämlich: $AsBr_3 + 3(C_6H_5.NH_2) + H_2O$, welches durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol oder Eisessig in $AsBr_3 + 4(C_6H_5.NH_2) + H_2O$ übergehen soll. Ferner $AsCl_3 + 4(C_6H_5.NH_2) + H_2O$.

---

[1]) Compt. rendu 56, 1095. Zeitsch. f. Chem. 1863, 6, 477.
[2]) Ber. 15, 1765.
[3]) Inaug.-Diss. Berlin 1888.

Ferner untersuchte Landau noch die Einwirkung von Arsenbromür auf andere aromatische Amine:

auf Diphenylamin = $AsBr_3 + 3[(C_6H_5)_2NH] + H_2O$;

dieses verändert sich ebenfalls durch absoluten Alkohol oder Eisessig und resultiert dann

$$AsBr_3 + 4[(C_6H_5)_2NH] + H_2O.$$

Einwirkung

auf Diäthylanilin = $AsBr_3 + 3[C_6H_5N(C_2H_5)_2]$,

auf Toluylendiamin = $AsBr_3 + 3[C_6H_3.CH_3(NH_2)_2]$,

auf Chinolin = $AsBr_3 + (C_9H_7N, HBr)$.

Schliesslich untersuchte Landau auch noch die Einwirkung von Arsenbromür auf Triäthylphosphin und bekam als Resultat die Formel:

$$AsBr_3 + (C_2H_5)_3P, HBr.$$

Die Richtigkeit aller dieser Landauschen Formelangaben scheint jedoch recht zweifelhaft zu sein, da diejenigen, welche er für das Einwirkungsprodukt von Arsenbromür und Arsenchlorür auf Anilin aufgestellt hat, und welche den anderen von ihm aufgestellten Formeln vollkommen ähnlich sind, von Anschütz und Weyer[1] als unrichtig nachgewiesen wurden. Ebenso zeigten letztere beiden Forscher, dass sich auch Schiff und Leeds in ihren Formel getäuscht hatten.

Als richtiges Resultat bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Anilin ergab sich die Bildung von Arsenanilidodichlorid $As(C_6H_5.NH)Cl_2$. Schmp. 87

[1]) Ann. 261, 279—297.

bis 88° C., Krystallpulver und ferner Arsendianilidomonochlorid $As(C_6H_5NH)_2Cl$. Schmp. 127°, Krystalle.

Ebenso erhielten Anschütz und Weyer bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Anilin die vollkommen analogen Bromverbindungen, nämlich Arsenanilidodibromid $As(C_6H_5.NH)Br_2$, Schmp. 111 bis 113° C., Krystalle und Arsendianilidomonobromid $As(C_6H_5NH)_2Br$, zersetzt sich zwischen 170—80° C.

Aus Arsenanilidodibromid in ätherischer Lösung erhielten Anschütz und Weyer durch Destillation mit dem betreffenden Alkohol und Natriumdraht Ester und zwar Arsenanilidodimethylester

$$As(C_6H_5.NH)(O.CH_3)_2$$

unter 12 mm Druck bei 55° C. siedend, bei gewöhnlichem Luftdruck bei 159—60° und ferner den Arsenanilidodiäthylester unter 12 mm Druck bei 55° C., bei gewöhnlichem Luftdruck bei 178—81° C. siedend.

Durch Einwirkung von Arsenchlorür auf sekundäres Amin und zwar der aliphatischen Reihe, das Diisobutylamin, haben A. Michaelis und Luxembourg[1] das Diisobutylaminchlorarsin $(iC_4H_9)_2NAsCl_2$ erhalten; farblose Krystallmasse, unter 15 mm Druck bei 125° C. siedend.

Bisher sind nur solche organische Arsenverbindungen betrachtet worden, in denen das Arsen durch Vermittelung von Stickstoff an den organischen Rest gebunden war. Verbindungen, in denen das Arsen

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 29, 714.

direkt an den Kohlenstoff gebunden ist, wie z. B. das Kakodyl und dessen Derivate, das Triäthylarsin u. a. wurden von Bunsen, A. W. Hofmann u. s. w. dargestellt. A. Michaelis gelang es nun im Jahre 1875 auch aromatische Arsenverbindungen darzustellen, in welchen das Arsen direkt mit dem Kohlenstoffatom des organischen Restes in Verbindung steht.

Durch Erhitzen von Arsenchlorür mit Quecksilberdiphenyl erhielt Michaelis das Phenylarsenchlorür und eröffnete hierdurch ein grosses Feld zu weiteren Untersuchungen. In diese Verbindungen liessen sich nun ebenfalls stickstoffhaltige Reste einführen und so organische Arsenverbindungen darstellen, die den Stickstoff an Kohlenstoff gebunden enthalten.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf Triphenylarsenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur stellten Michaelis und Philipps[1] die erste Nitroarsenverbindung dar, nämlich das Trinitrotriphenylarsenoxyd $(C_6H_4.NO_2)_3AsO$, Schmp. 154° C., monokline Krystalle.

Hosseus[2] erhielt das homologe p-Trinitrotritolylarsenoxyd $(C_6H_3.CH_3.NO_2)_3AsO$ und Loebner[3] durch Nitrierung von Mesitylarsin mit kalter Salpetersäure - Schwefelsäure das Trinitromesitylarsin $[C_6H.(CH_3)_3NO_2]_3As$, Schmp. 260—62° C.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 19, 1033.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

Diese Nitroarsenverbindungen, sowie sämtliche stickstoffhaltige Arsenverbindungen, welche in systematischer Ordnung beschrieben folgen, sind alle von A. Michaelis und dessen Schülern entdeckt worden.

Philipps reduzierte sein Trinitrotriphenylarsenoxyd vermittelst Zinn und Salzsäure zur Amidoverbindung unter Abspaltung des Sauerstoffatoms und erhielt Triamidotriphenylarsin $(C_6H_4.NH_2)_3As$, Schmp. 176°, Krystallpulver, und ebenso gelangte Hosseus zum Triamidotritolylarsin $(C_6H_3.CH_3.NH_2)_3As$, Schmp. 193—94° C.

Eine vollständig alkylierte tertiäre Amidoarsenverbindung erhielt Rabinerson[1] durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Dimethylanilin, tertiäres Arsendimethylanilin $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3As$, Schmp. 240° C.

Die bisher erwähnten tertiären Nitro- und Amidoarsenverbindungen vermögen kein Halogen mehr aufzunehmen. Loesner[2] erhielt nun durch Reduktion von Nitrophenylarsensäure Dinitroarsenobenzol $(C_6H_4NO_2)As = As(C_6H_4.NO_2)$ amorph, welches durch Halogen leicht gespalten wird, indem zwei Halogenatome an den Rest treten.

Homologe Nitroarsenoverbindungen stellte Ziegler[3] dar, nämlich

---

[1]) Ann. 270, 146.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 268.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Dinitroarsenotoluol $[(C_6H_3 . CH_3 . NO_2)As]_2$,
zersetzt sich bei 165° C.,
und ferner Pasel[1]
p-Dinitroarsenoxylol $[(C_6H_2(CH_3)_2NO_2)As]_2$,
Schmp. 165°, amorph.

Alkylierte Arsenoverbindungen erhielt Rabinerson[2] durch Reduktion der später erwähnten Amidoarsenchlorüre, nämlich Arsenodimethylanilin $[C_6H_4N(CH_3)_2As]_2$, Schmp. 202° C., und Arsenodiäthylanilin $[C_6H_4N(C_2H_5)_2As]_2$, Schmp. 180° C., beides Pulver.

Weber[3] erhielt eine sekundäre Arsenoverbindung durch Reduktion von Dinitrodiphenylarsinsäure in Eisessiglösung mit phosphoriger Säure: Tetranitrotetraphenyldiarsin $[(C_6H_4NO_2)_2As]_2$, Schmp. 200° C., Blätter. Dieses liefert durch weitere Reduktion in Eisessiglösung die Acetylverbindung des Tetraamidotetraphenyldiarsins, welch letztere durch Alkali frei wird, $[(C_6H_4NH_2)_2As]_2$, Schmp. 100° C., amorph.

Durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Dinitroarsenobenzols und Kochen mit Überschuss des Arsins erhielt Loesner[4] das Nitrophenylarsenchlorür $(C_6H_4 . NO_2)AsCl_2$, Schmp. 46 bis 47° C. Durch weitere Einwirkung von Chlor werden noch zwei Chloratome aufgenommen unter Bildung

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Ann. 270, 146.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[4]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 268.

eines Tetrachlorides, Nitrophenylarsentetrachlorid $(C_6H_4NO_2)AsCl_4$, hygroskopische Nadeln.

Durch Einwirkung von Brom auf Dinitroarsenobenzol entsteht analog Nitrophenylarsenbromür $(C_6H_4.NO_2)AsBr_2$, farblose Krystalle. Ziegler[1] erhielt das homologe p-Nitrotolylarsenbromür $(C_6H_3.CH_3,NO_2)AsBr_2$. Schmp. über 260° C.

Halogenwasserstoffsaure Salze, in denen das Arsen einerseits an zwei Halogenatome und andererseits an einen tertiären Aminrest gebunden ist, erhielt Rabinerson[2] durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf das später beschriebene Dimethylanilinarsenoxyd; die freien Verbindungen waren nicht zu erhalten: Salzsaures Dimethylanilinarsenchlorür $C_6H_4N(CH_3)_2AsCl_2,HCl$, Schmp. 116° C., Nadeln und salzsaures Diäthylanilinarsenchlorür

$C_6H_4N(C_2H_5)_2AsCl_2,HCl$,

Schmp. 139° C., Nadeln.

Ferner bromwasserstoffsaures Dimethylanilinarsenbromür $C_6H_4N(CH_3)_2AsBr_2,HBr$, Schmp. 118 bis 120° C. und jodwasserstoffsaures Dimethylanilinarsenjodür $C_6H_4N(CH_3)_2AsJ_2,HJ$, nicht rein erhalten.

Halogenverbindungen sekundärer aromatischer Nitroarsine erhielt Weber[3] durch Einleiten von Halogen in Tetranitrotetraphenyldiarsin in Benzollösung, worauf eine nicht isolierbare Trihalogenverbindung von der Formel $(C_6H_5.NO_2)_2AsHal_3$

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Ann. 270, 143.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

entsteht. Wird nun ein Überschuss des Diarsins hinzugefügt, dann abfiltriert und die Benzollösung verdunstet, so resultiert eine Monohalogenverbindung:

Dinitrodiphenylarsenchlorür $(C_6H_4 . NO_2)_2 AsCl$,

Schmp. 112° C., Nadeln,

ferner Dinitrodiphenylarsenbromür $(C_6H_4 . NO_2)_2 AsBr$,

Schmp. 93° C.

Diese Monohalogenverbindungen addieren leicht noch zwei weitere Halogenatome unter Bildung von Dinitrodiphenylarsentrichlorid, welches nicht isolierbar ist und Dinitrodiphenylarsentribromid

$(C_6H_4NO_2)_2 AsBr_3$,

auch leicht zersetzlich.

Durch Einleiten von Kohlensäure oder durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bei Vermeidung von Wärmeentwickelung scheidet sich aus der alkalischen Lösung von Nitrophenylchlor- oder -bromarsin die nitrophenylarsinige Säure aus:

$(C_6H_4NO_2)As(OH)_2$ amorph., verpufft, (Loesner[1]).

Dinitrodiphenylarsenige Säure $(C_6H_4NO_2)_2 AsOH$ erhielt Weber[2] durch Ansäuern der alkalischen Lösung des Dinitrophenylarsenchlorürs, Schmp. 149° C., filzige Nädelchen.

Durch Nitrieren von Phenylarsinsäure mit 100 % Salpetersäure erhielt Loesner[1] Nitrophenylarsinsäure $(C_6H_4NO_2)AsO(OH)_2$. Dieselbe ist in zwei verschiedenen Modifikationen bekannt, beide schmelzen

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 268.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

nicht, die α-Verbindung zersetzt sich bei 230° C., während die β-Verbindung (Weber) bei 280° C. verpufft. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure scheint die Amidophenylarsinsäure $(C_6H_4.NH_2)AsO(OH)_2$ zu entstehen, doch konnte dieselbe nicht isoliert werden.

Homologe Nitroarsinsäuren erhielt Ziegler[1]: p-Nitrotolylarsinsäure $(C_6H_3.CH_3.NO_2)AsO(OH)_2$, Schmp. über 300° C., Nadeln; ferner Seemann[2]: m-Nitroxylylarsinsäure $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2]AsO(OH)_2$, Schmp. 207° C., Nadeln; und Pasel[3]: p-Nitroxylylarsinsäure, Schmp. 205° C.

Nitrosäuren mit alkylierten aromatischen Radikalen geben, mit alkalischem Permanganat oxydiert, Nitrobenzarsinsäuren $[C_6H_3(NO_2)(CO_2H)]AsO(OH)_2$ (Ziegler[1]).

Weber[4] erhielt durch Erhitzen von Diphenylarsinsäure mit konz. Schwefelsäure-Salpetersäure Dinitrodiphenylarsinsäure $(C_6H_4.NO_2)_2AsOOH$, Schmp. 256°, monokline Prismen.

Die Amidoverbindung dieser Säure konnte nicht isoliert erhalten werden, wohl aber gelangte Weber[4] zu bromsubstituierten Amidoarsinsäuren durch Einwirkung von Bromwasser auf das später erwähnte salzsaure Tetraamidotetraphenylarsenmonosulfid. Es entstehen:

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

Tetrabromdiamidodiphenylarsinsäure
$(C_6H_2Br_2NH_2)_2AsOOH$, Schmp. 187° C.;
und durch überschüssiges Brom
Hexabromdiamidodiphenylarsinsäure
$(C_6HBr_3NH_2)_2AsOOH$, Schmp. 287° C.

Während es nach den Versuchen von Loesner[1] und Ziegler[2] nicht gelang, beim Erhitzen der Nitroarsinsäuren durch Wasserabspaltung Anhydride zu erhalten, gelangte Rabinerson[3] zu solchen Sauerstoffverbindungen, in denen ein Sauerstoffatom mit Arsen doppelt gebunden ist. Durch Einwirkung von Natronlauge auf salzsaures Dimethylanilinarsenchlorür erhielt er das Dimethylanilinarsenoxyd $C_6H_4N(CH_3)_2AsO$, Schmp. 75° C., Krystallpulver, und ferner analog Diäthylanilinarsenoxyd
$C_6H_4N(C_2H_5)_2AsO$, Schmp. 58° C., Pulver.

Diese beiden Körper stehen in naher Beziehung zu den von Philipps[4] und Hosseus[5] erhaltenen tertiären Nitroarsenoxyden und sind wegen der besseren Übersicht erst jetzt erwähnt.

Ebenso leicht wie die beiden Chloratome im Amidoarsenchlorür durch Sauerstoff ersetzt werden können, so ist auch ein Austausch mit Schwefel ausführbar.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 266.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[3]) Ann. 270, 145—47.
[4]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 19, 1033.
[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.

So erhielt Rabinerson[1] durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das Dimethylanilinarsensulfid $C_6H_4N(CH_3)_2AsS$, Schmp. 187° C., Nadeln, ferner Diäthylanilinarsensulfid $C_6H_4N(C_2H_5)_2AsS$, Schmp. 155° C., Nadeln,

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die ammoniakalische Lösung der Nitrophenylarsinsäure erhielt Loesner[2] Amidophenylarsensulfid $(C_6H_4NH_2)AsS$, Schmp. 188° C. amorph, während aus der wässerigen Lösung der Arsinsäure durch Schwefelwasserstoff Nitrophenylarsensesquisulfid resultiert: $(C_6H_4.NO_2As)_2S_3$, Schmp. 119°, Krystalle.

Vollkommen anders verhält sich die homologe Nitrotolylarsinsäure, wie Ziegler[3] nachgewiesen hat. Hier entsteht aus der wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff das Nitrotolylarsensulfid $(C_6H_3.CH_3.NO_2)AsS$, Schmp. 141—42° C., Nadeln, während sich aus der ammoniakalischen Lösung der Arsinsäure Amidotolylsulfarsinsäure bildet: $(C_6H_4.NH_2)AsS(SH)_2$, Schmp. 155° C., amorph.

Ein Disulfid erhielt Loesner[2] durch Kochen von Dinitroarsenobenzol mit Schwefelblumen: Nitrophenylarsendisulfid $(C_6H_4NO_2)AsS_2$, Schmp. 80°, verpufft.

Tertiäre Arsensulfide hat Weber[4] erhalten und zwar:

---

[1]) Ann. 270, 143—47.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 270.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

Tetranitrotetraphenylarsenmonosulfid

$[(C_6H_4.NO_2)_2As]_2S$, Schmp. 156° C., Nadeln, durch Kochen von Tetranitrotetraphenyldiarsin mit Schwefel in Benzollösung. Analog aus der essigsauren Lösung des Tetraamidotetraphenyldiarsins das Tetraamidotetraphenylarsenmonosulfid

$[(C_6H_4.NH_2)_2As]_2S$, Schmp. 110° C., amorph, welches auch durch Schwefelwasserstoff aus der ammoniakalischen Lösung der Dinitrodiphenylarsinsäure entsteht. Diese letztere Reaktion in Eisessiglösung ergiebt das Tetranitrotetraphenylarsendisulfid $[(C_6H_4NO_2)_2As]_2S_2$, Schmp. 141° C., Nadeln. Endlich erhielt Weber durch Kochen des Tetranitrotetraphenyldiarsins mit überschüssigem Schwefel in Benzollösung das Tetranitrotetraphenylarsentrisulfid $[(C_6H_4NO_2)_2AsS]_2S$, Schmp. 69°, amorph.

Die vorliegende Arbeit bezweckt nun die Erforschung weiterer stickstoffhaltiger organischer Arsenverbindungen und schliesst sich eng an die von Rabinerson[1] durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Dialkylaniline erhaltenen Verbindungen an.

Das Dimethyl-o-toluidin tritt ebenso leicht mit Arsenchlorür in Reaktion wie die analoge Anilinverbindung.

Eine tertiäre Arsenverbindung war nicht zu erhalten, während die übrigen Analoga der von Rabinerson dargestellten Verbindungen fast alle nach denselben Methoden erhalten werden konnten und auch sehr

[1]) Ann. 270.

ähnliche Eigenschaften besitzen. Die Beständigkeit ist allerdings bedeutend geringer und auch die Schmelzpunkte sind weit niedriger. Das Oxyd verharzt schon bei wärmerer Zimmertemperatur, während das Anilinarsenoxyd erst bei 75° C. schmilzt. Das Chlorid ist durch seine leichte Abspaltung von Salzsäure ausgezeichnet, sodass sogar das freie Chlorid zu entstehen scheint.

Während Loesner[1] die Amidophenylarsinsäure durch Nitrieren der Phenylarsinsäure und Reduktion erhalten hatte, gelangte ich direkt durch Oxydation der Amidoarsenoxyde mit Quecksilberoxyd zu Arsinsäuren.

Sowohl das Dimethylanilinarsenoxyd als auch das analoge Toluidinarsenoxyd liess sich so zu Arsinsäuren oxydieren, die schöne Krystalle gaben.

Endlich wurde noch ein Versuch gemacht, Arsenchlorür auch auf Paradimethyltoluidin einwirken zu lassen, doch blieb dasselbe dabei vollkommen unverändert.

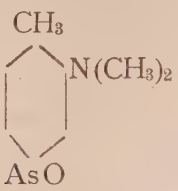
---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 268.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Arsenchlorür auf Dimethyl-o-toluidin.

Dimethyl-o-toluidinarsenoxyd.



Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich teils das von Dr. Bauke in Berlin bezogene Dimethyl-o-toluidin, welches ich vorher fraktionierte, teils habe ich mir dasselbe nach den Angaben von Nölting[1] selbst dargestellt.

750 g Orthotoluidin, 670 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure wurden im geschlossenen Rohr 48 Stunden lang auf 200 bis 300° erhitzt und dann

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XI, 2279.

wiederholt rektifiziert. Siedepunkt 182—184° C. Ich bekam aber eine ziemlich schlechte Ausbeute und zwar dadurch, dass die Bombenröhren durch die hohe Temperatur, auf welche dieselben erhitzt werden mussten, häufig zersprangen.

Das käuflich bezogene Arsenchlorür wurde ebenfalls stets vor dem Gebrauch fraktioniert.

In einem kleinen Becherglase werden die beiden Reagentien zusammengebracht. Sofort tritt eine ziemlich starke Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, welches nach und nach trübe und zuletzt dunkelbraun wird.

Eine eigentümliche Erscheinung zeigt sich bei der Mischung, indem es darauf ankommt, wie man die beiden Flüssigkeiten zusammenbringt. Giesst man nämlich das Dimethyl-o-toluidin zum Arsenchlorür, so bleibt das Gemenge vollkommen klar und ist schön grün gefärbt, während, wenn man die Mischung umgekehrt vornimmt, sogleich ein dicker Niederschlag von grünlich-weisser Farbe entsteht; auf die Ausbeute hat dies jedoch absolut keinen Einfluss.

Durch vorläufige Versuche stellte sich heraus, dass die Mengenverhältnisse, welche A. Michaelis und Rabinerson[1] bei der analogen Anilinverbindung angewandt haben, hierbei fast gar keine Ausbeute ergaben. Das Arsenchlorür muss in ganz bedeutendem Überschuss vorhanden sein, und zwar dem Gewichte nach $^3/_4$ des ganzen Reaktionsgemisches

[1]) Ann. 270.

ausmachen. 10 g Dimethyl-o-toluidin und 30 g Arsenchlorür zusammengebracht ergaben die beste Ausbeute, doch ist dieselbe immerhin noch sehr gering, da nur etwa die Hälfte des angewandten Toluidins in Reaktion tritt.

Die Flüssigkeit wird unter stetem Umrühren schliesslich noch auf einem Wasserbade erwärmt, bis dieselbe anfängt, sich dunkelbraun zu färben und ziemlich dickflüssig zu werden, was man durch das Heruntertropfen an dem zum Umrühren benutzten Glasstabe leicht konstatieren kann. Die Zeit, in welcher die Reaktion verläuft, ist sehr verschieden, während es meistens nur 15 Minuten dauerte, währte es manchmal bis über eine halbe Stunde, was wohl mehr oder weniger auf die verschiedene Reinheit der Reagentien zurückzuführen ist. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_4.CH_3.N(CH_3)_2 + AsCl_3 = C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ N(CH_3)_2 \\ AsCl_2 \end{cases}, HCl.$$

Das eine Wasserstoffatom und zwar das in der Parastellung befindliche wird durch $AsCl_2$ ersetzt und es entsteht so das chlorwasserstoffsaure Dimethyl-o-toluidinchlorarsin.

Man giesst nun das Reaktionsprodukt in ein grosses Becherglas, welches etwa die zehnfache Menge Wasser enthält, und rührt mit einem Glasstabe gut um. Hierbei wird das überschüssige Arsenchlorür als arsenige Säure, welche ein krystallini-

sches, dunkelbraunes Pulver bildet, ausgeschieden und setzt sich am Boden nieder.

Hat die Einwirkung zu lange gedauert, so ist die Abscheidung der arsenigen Säure sehr beträchtlich und wird dann die Ausbeute dadurch natürlich sehr beeinträchtigt, indem sich dann das Dimethyl-o-toluidin hernach unverändert wieder ausscheidet.

Es entsteht hierbei gar keine tertiäre Verbindung wie bei der Einwirkung des Dimethylanilins.

Die Flüssigkeit wird nun durch ein doppeltes Filter sehr vorsichtig, eventuell wiederholt filtriert, bis das Filtrat vollkommen klar ist. Dasselbe ist schwach gelb gefärbt und hat einen ganz charakteristischen Geruch, der dem des Dimethyl-o-toluidins sehr ähnlich ist.

Man versetzt nun mit einem grossen Überschuss von konzentrierter Natronlauge, bis der zuerst reichlich ausgeschiedene weisse Niederschlag sich wieder beinahe vollkommen gelöst hat, und lässt dann das Ganze einige Zeit im Scheidetrichter stehen.

Die Natronlauge stellte ich mir selbst dar aus ganz reinem Ätznatron und möglichst wenig Wasser, da bei Anwendung von käuflicher Natronlauge die Ausbeute sehr gering ist. Durch Kalilauge, die ich mir auch selbst darstellte, bekam die Lösung eine rötliche Färbung, welche auch das daraus gefällte Oxyd annahm und die schwer zu beseitigen war. Die Reaktion ist folgende:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\N(CH_3)_2,HCl\\AsCl_2\end{cases} + 3\,NaOH =$$

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\N(CH_3)_2\\AsO\end{cases} + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Man hat so eine alkalische Lösung von Dimethyl-o-toluidinarsenoxyd, welche man von überschüssigem Dimethyl-o-toluidin durch vorsichtiges Ausschütteln mit Äther leicht trennen kann, wodurch die Flüssigkeit vollkommen klar und wasserhell wird. Beim zu starken Schütteln mit Äther tritt leicht Emulsion ein, indem sich dann das Oxyd zu weissen, käsigen Klumpen zusammenballt und sich unten in der Ätherschicht absetzt.

Die Lösung wird mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und das Oxyd scheidet sich, wenn dieselbe beinahe neutral ist, teilweise in grossen, weissen Flocken aus. Sobald die Lösung sauer ist, wird sie wieder vollkommen klar und ist dann schwach hellgrün gefärbt. Das Oxyd wird aus der nur schwach sauren und möglichst kalten Flüssigkeit durch einen grossen Überschuss von Sodalösung oder Ammoniak unter lebhaftem Umrühren gefällt und setzt sich in dicken, weissen Flocken, welche sehr leicht sind, nach längerer Zeit am Boden des Gefässes nieder. Wenn sich dann nach einigen Stunden der Niederschlag abgesetzt hat, so hebt man oben die klare Flüssigkeit vorsichtig ab und dekantiert mehrere Male mit

kaltem Wasser, um das Oxyd von dem Fällungsmittel vollkommen zu trennen. Der Niederschlag wird nun auf einer Saugfilterplatte, welche man zweckmässig recht gross wählt, in kleineren Portionen abgesaugt, da das Filter sich sehr leicht verstopft.

Eine grosse Hauptsache ist es, dass das Oxyd beim Filtrieren möglichst kalt ist, da es gegen geringe Erwärmung schon sehr empfindlich ist und leicht zusammenklebt. So musste ich im Sommer die Lösung, in welcher sich der Oxyd-Niederschlag befand, zuerst mit Eis kühlen, da es sich sonst nicht filtrieren liess; vor allen Dingen muss aber das Waschwasser zum Ausspülen des Oxyds eiskalt sein. Es ist in Wasser etwas löslich, wodurch beim Dekantieren und Auswaschen ein ziemlicher Verlust entsteht.

Das so erhaltene Oxyd ist aber durchaus noch nicht rein und enthält noch besonders eine beträchtliche Menge Kieselsäure, aus den Glasgefässen stammend. Zur Reinigung wird es daher wieder ins Chlorid verwandelt, was durch Lösen desselben in verdünnter Salzsäure und Versetzen mit konzentrierter Salzsäure leicht erreicht wird. Das Chlorid krystallisiert dann als salzsaures Salz in schönen, weissen Nadeln heraus, die sich zu einem dicken Krystallbrei vereinigen. Die Krystalle werden auf eine Filterplatte gebracht und die anhängende Salzsäure abgesaugt, dann in Wasser gelöst und

hieraus wieder durch Sodalösung oder Ammoniak das Oxyd von neuem gefällt. Führt man dies mehrere Male aus, so erhält man schliesslich das Oxyd schön rein. Bei möglichst niedriger Temperatur wird dasselbe im luftleeren Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und ist so ziemlich beständig, verharzt aber leicht bei wenig höherer Temperatur und auch schnell an der Luft, indem es eine klebrige, glasige Masse bildet, die zuletzt ganz hart wird. Es tritt hierbei aber keine Zersetzung ein, indem durch Lösen in Salzsäure immer wieder das Chlorid resultiert.

Ausser in Salzsäure löst sich das Oxyd auch ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, krystallisiert aber nicht aus diesen Lösungsmitteln, sondern bleibt nach Verdunsten derselben als durchsichtige, schmierige, glasige Masse zurück, die auch durch Reiben mit einem Glasstabe oder nach längerem Stehen nicht fest wird. Auch in Wasser ist das Oxyd etwas löslich, wie schon früher erwähnt. Trocken bildet es ein feines, weisses, amorphes Pulver, welches bei 55° C. schmilzt.

Eine vollständige Analyse des Dimethyl-o-toluidinarsenoxyds ergab folgende Resultate:

I. Elementaranalyse:

0,26375 g Substanz lieferten 0,4642 g CO_2, entsprechend 0,1265873 g C und 0,1370 g H_2O, entsprechend 0,0152207 g H.

II. Elementaranalyse:

0,26045 g Substanz lieferten 0,4525 g CO_2, entsprechend 0,12339675 g C und 0,1229 g H_2O, entsprechend 0,01365419 g H.

Stickstoffbestimmung:

0,2990 g Substanz lieferten 16,2 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 14 ° C. und einem Druck von 749 mm.

Arsenbestimmung:

0,3932 g Substanz lieferten 0,2724 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,13146024 g As.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 47,96 %.	47,99 %.	47,39 %.		
H = 5,34 „	5,77 „	5,24 „		
N = 6,24 „			6,28 %.	
As = 33,35 „				33,43 %

Chlorwasserstoffsaures

Dimethyl-o-toluidinchlorarsin.

,HCl.

$AsCl_2$

Wie bereits vorher erwähnt, ist das Dimethyl-

o-toluidinarsenoxyd in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich. Ist die Lösung genügend konzentriert und versetzt man nun dieselbe mit reiner Salzsäure, so scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Dimethyl-o-toluidinchlorarsin als ein dicker, weisser Krystallbrei aus, der in kurzer Zeit so fest wird, dass man das ganze Gefäss vollkommmen umstürzen kann. Er entsteht besonders schnell durch Reiben des Bodens mit einem Glasstabe und bildet feine kleine Nädelchen. Die Krystalle werden auf eine Saugfilterplatte gebracht und die anhaftende Salzsäure möglichst vollständig durch Absaugen entfernt; dann werden dieselben auf einem Thonteller an der Luft getrocknet. Zur Reinigung wird das Chlorid wieder ins Oxyd übergeführt und dann wieder aus Salzsäure krystallisiert.

An der Luft und noch schneller im ausgepumpten Exsikkator über Chlorcalcium verliert das Chlorid allmählich Salzsäure und es scheint das freie Chlorid $C_6H_3 . CH_3 . N(CH_3)_2 AsCl_2$ zu entstehen, indem es sich dann etwas in Benzol löst, ganz analog der Phosphorverbindung. Die Abspaltung von Chlor bleibt aber nicht beim freien Chlorid stehen, sondern die Verbindung verliert sogar noch mehr Chlor. Ich fand bei verschiedenen Chlorbestimmungen nur zwischen 23 und 24 % Chlor, während sich für das freie Chlorid 25,36 % Chlor berechnen. Durch diese leichte Chlorabspaltung in Form von Salzsäure war es sehr schwierig, eine richtige Analyse zu er-

halten. Von den vielen von mir ausgeführten Chlorbestimmungen haben die folgenden beiden die besten Resultate ergeben:

I. Chlorbestimmung:

1,2876 g Substanz lieferten 1,7223 g AgCl, entsprechend 0,42609702 g Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,6063 g Substanz lieferten 0,8172 g AgCl, entsprechend 0,20217528 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 33,61 %.	33,09 %.	33,35 %.

Durch die leichte Abspaltung von Salzsäure ist ein stechender Geruch bedingt und greift das Chlorid die Nasenschleimhäute äussert stark an, sodass ich häufig, wenn ich damit arbeitete, sehr heftige Schnupfenanfälle bekam.

Die Krystalle schmelzen bei 145° zu einer hellgelben Flüssigkeit, doch ändert sich natürlich auch der Schmelzpunkt bei grösserem oder geringerem Chlorgehalt. In Wasser und verdünnter Salzsäure ist das Chlorid sehr leicht löslich, in konzentrierter Salzsäure aber beinahe unlöslich. Besonders schöne grosse Krystalle erhielt ich, wenn eine konzentrierte alkoholische Lösung des Oxyds mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde und diese dann langsam verdunstete.

Bromwasserstoffsaures
Dimethyl-o-toluidinbromarsin.

, HBr.

$AsBr_2$

Versetzt man die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des Dimethyl-o-toluidinarsenoxyds zurückbleibende weiche, glasige Masse mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und reibt den Gefässboden etwas mit einem Glasstabe, so scheidet sich das bromwasserstoffsaure Dimethyl-o-toluidinbromarsin ähnlich wie das Chlorid als dicker, weisser Krystallbrei ab. Die Krystalle werden auf einen Thonteller gebracht und an der Luft getrocknet, da dieselben im luftleeren Exsikkator ebenso wie das Chlorid Halogenwasserstoff abspalten. Giesst man in eine stark konzentrierte, alkoholische Lösung des Oxyds starke Bromwasserstoffsäure und lässt den Alkohol langsam verdunsten, so erhält man prachtvoll grosse, dunkelbraun gefärbte Krystalle, welche aus rhomboëdrischen Tafeln bestehen.

In Alkohol ist das Bromid leicht löslich. Es schmilzt bei 168° C. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. Brombestimmung:

0,4133 g Substanz lieferten 0,5132 g AgBr, entsprechend 0,2183666 g Br.

II. Brombestimmung:

0,3064 g Substanz lieferten 0,3822 g AgBr, entsprechend 0,1626261 g Br.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 53,23 %	52,84 %	53,076 %

Jodwasserstoffsaures Dimethyl-o-toluidinjodarsin.

Wird die wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Dimethyl-o-toluidinchlorarsins mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt, so fällt das jodwasserstoffsaure Dimethyl-o-toluidinjodarsin in dicken, hellgelben Flocken aus. Diese Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, krystallisiert aber nicht daraus und ist vollkommen trocken tief rot gefärbt. Sie verändert sich dann aber sehr leicht und konnte daher keine Analyse davon gemacht werden.

Auflösen des Dimethyl-o-toluidinarsenoxyds in Jodwasserstoffsäure analog der Anilinverbindung von A. Michaelis und Rabinerson[1] führte zu keinem Resultat.

[1]) Ann. 270.

Dimethyl-o-toluidinarsensulfür.

Leitet man in die alkoholische Lösung des Dimethyl-o-toluidinarsenoxyds Schwefelwasserstoffgas ein, so bildet sich das Dimethyl-o-toluidinarsensulfür. Dasselbe ist etwas löslich in Alkohol und fällt daher erst nach einiger Zeit aus, indem es sich zu dicken, gelblich-weissen Klumpen zusammenballt. Dieser Niederschlag ist, wie vorher schon erwähnt, in Alkohol, ferner in Äther und besonders leicht in Chloroform löslich, krystallisiert aber nicht daraus, sondern es bleibt eine weiche, gelbe durchsichtige Masse nach Verdunsten des Lösungsmittels zurück. Dieselbe wird durch Reiben unter kaltem Wasser mit einem Glasstabe allmählich fest und bildet dann ein krystallinisches, hellgelbes Pulver, das bei 65 bis 67° C. schmilzt.

Aus der wässerigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Dimethyl-o-toluidinchlorarsins wird das Sulfür durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, wie es analog dem Dimethylanilinarsensulfür[1] zu erwarten wäre.

---

[1]) Rabinerson, Ann. 270.

Schwefelbestimmung:

0,4830 g Substanz lieferten 0,4742 g $BaSO_4$, entsprechend 0,06510766 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,29 %	13,48 %

Tetramethylarsenotoluidin.

Dimethyl-o-toluidinarsenoxyd wird durch phosphorige Säure leicht zu Tetramethylarsenotoluidin $CH_3(CH_3)_2N.C_6H_3.As = As.C_6H_3.N(CH_3)_2.CH_3$ reduziert.

Man erwärmt die alkoholische Lösung des Oxyds in einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler verbunden ist, einige Stunden lang auf dem Wasserbade, bis die anfangs wasserhelle Flüssigkeit schön gelb geworden ist. Dieselbe wird dann unter guter Kühlung mit Alkali versetzt, wobei das Tetramethylarsenotoluidin in hellgelben Flocken ausfällt, die nach dem Trocknen ein gelbes Pulver bilden. Die Arsenoverbindung ist in Salzsäure sehr leicht löslich, in Äther, Alkohol und Wasser aber unlöslich. Sie

hat ein grosses Reduktionsvermögen, indem sie Silbersalze leicht schon in der Kälte reduziert. Zur Reinigung wurde sie in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder ausgefällt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Durch heisses Wasser wird die Arsenoverbindung sofort verändert, jedoch ist dieselbe sonst an der Luft höchst beständig. Schmelzpunkt 75° C.

Die Reaktion ist folgende:

$$2\,(CH_3)_2N.C_6H_3.CH_3.AsO + 2H_2 = 2\,H_2O + \begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_3.CH_3.As\\ \|\\ (CH_3)_2N.C_6H_3.CH_3.As.\end{matrix}$$

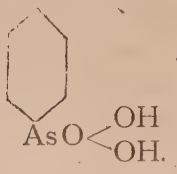
Arsenbestimmung:

0,3358 g Substanz lieferten 0,24804 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,1200191148 g As.

Berechnet:	Gefunden:
As = 35,89 %.	35,74 %.

Löst man das Tetramethylarsenotoluidin bis zur Sättigung in Salzsäure und lässt dann über Schwefelsäure neben Kalk im Exsikkator durch Absaugen der Luft die Salzsäure langsam verdunsten, so hinterbleibt das salzsaure Salz als rote, krystallinische Masse zurück, die sich an der Luft leicht verändert, indem sie sehr hygroskopisch ist. Es konnte daher keine Analyse davon gemacht werden.

Dimethyl-o-toluidinarsinsäure.



Ebenso leicht wie sich das Dimethyl-o-toluidinarsenoxyd zur Arsenoverbindung reduzieren lässt, kann man dasselbe auch oxydieren, und zwar entsteht dann die Dimethyl-o-toluidinarsinsäure. Um dies auszuführen, bringt man das Oxyd in ein Becherglas mit Wasser und erhitzt dasselbe unter fortwährendem Umrühren auf einem Drahtnetze. Man fügt nun allmählich rotes Quecksilberoxyd hinzu und zwar so lange, bis sich dasselbe nicht mehr grau färbt, ein Zeichen, dass es keinen Sauerstoff mehr abgiebt und dass das Oxyd vollständig in die Arsinsäure übergeführt worden ist. Unterbricht man das Erhitzen, so setzt sich das ausgeschiedene Quecksilber am Boden nieder, während oben die Flüssigkeit vollkommen klar und wasserhell wird. Die Lösung wird heiss filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade langsam verdunstet. Die Arsinsäure scheidet sich dann in schönen, grauen Kryställchen ab, welche nadelförmige Blättchen bilden, die nun mehrere Male zur vollständigen Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 245° C.

In alkoholischer Lösung lässt sich das Dimethyl-o-toluidinarsenoxyd nicht zur Arsinsäure oxydieren.

Auch durch Einleiten von Chlorgas in die wässerige Lösung des salzsauren Chlorarsins resultiert nicht die Arsinsäure; es bildet sich dabei eine zähe, gelbbraune Masse, die nicht fest wird.

Arsenbestimmung:

0,4298 g Substanz lieferten 0,2585 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,0125080395 g As.

Berechnet:	Gefunden:
As = 28,96 %.	29,10 %.

Dimethylamidophenylarsinsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\AsO(OH)_2.\end{cases}$$

Da das Dimethyl-o-toluidinarsenoxyd sich so gut in die Arsinsäure überführen liess, versuchte ich dies auch mit der homologen Verbindung, dem Dimethylanilinarsenoxyd. Ich stellte dasselbe genau nach den Angaben von A. Michaelis und Rabinerson[1] dar und erhielt es auch gut. Es liess sich ebenfalls sehr leicht zur Arsinsäure oxydieren und wurde dabei genau so verfahren, wie bei Darstellung der Toluidinarsinsäure.

Das in einem Becherglase in Wasser suspendierte Dimethylanilinarsenoxyd wurde mit rotem

---

[1]) Ann. 270, 139.

Quecksilberoxyd erhitzt, dann heiss filtriert und die Lösung etwas eingeengt. Beim Erkalten derselben krystallisiert dann die Dimethylamidophenylarsinsäure in wunderschönen Nadeln heraus, die sofort analysiert werden konnten.

Man darf hierbei aber nicht zu viel Quecksilberoxyd nehmen und auch nicht zu lange damit erhitzen, da alsdann die Lösung und ebenso die Krystalle eine tief blaue Farbe annehmen, was wohl auf eine Oxydation des Dimethylanilinrestes zurückzuführen sein dürfte.

In Alkohol ist die Arsinsäure etwas löslich und krystallisiert daraus in Nadeln. Die Säure schmilzt nicht, sondern verflüchtigt sich sofort beim Erhitzen.

Elementaranalyse:

0,3624 g Substanz lieferten 0,5177 g CO_2, entsprechend 0,14117679 g C und 0,1583 g H_2O, entsprechend 0,01758713 g H.

Arsenbestimmung:

0,4132 g Substanz lieferten 0,25825 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,1249594275 g As.

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,18 %.	38,96 %.
H = 4,89 „	4,85 „
As = 30,61 „	30,24 „

A. Michaelis und Rabinerson[1] hatten bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Dimethylanilin neben dem Dimethylanilinarsenoxyd auch eine tertiäre Verbindung, das

Hexamethyltriamidotriphenylarsin

$As[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$

erhalten.

Diese Verbindung bildete sich sogar in grosser Menge, wenn das Reaktionsgemisch nicht erwärmt wurde.

Wie schon früher erwähnt, entsteht bei der Toluidinverbindung neben dem Arsenoxyd keine Spur einer tertiären Verbindung, auch wenn man die beiden zusammengebrachten Reagentien in der Kälte auf einander einwirken lässt. In Wasser gebracht fällt dann alles Arsenchlorür als arsenige Säure aus. Die berechneten Mengen führten ebensowenig zu einem Resultat, und wurden Versuche damit, sowohl auf dem Wasserbade, als auch im zugeschmolzenen Rohr auf verschieden hohe Temperatur erhitzt, gemacht.

Arsenchlorür wirkt, wie wir früher gesehen, äusserst leicht auf Dimethyl-o-toluidin ein und versuchte ich diese Reaktion daher auch mit der Paraverbindung, dem Dimethyl-p-toluidin auszuführen.

Die Versuche wurden zum Teil mit den berechneten Mengen angestellt, zum Teil wurde wie die bei der Orthoverbindung verfahren.

---

[1]) Ann. 270.

Es tritt wohl eine Reaktion ein, indem sich die beiden Flüssigkeiten beim Zusammenbringen sehr stark erwärmen und bald dunkelbraun werden. Giesst man aber das Gemisch nachher in Wasser, so spaltet sich alles Arsen als arsenige Säure ab. Ein Versuch, bei dem im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt wurde, führte auch nicht zum Ziel und kann man daher hieraus wohl schliessen, dass, wenn die Parastelle besetzt ist, die Chlorarsingruppe nicht substituiert werden kann, sondern sich nur einfache Additionsprodukte dabei bilden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.